28/5/14

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007383616 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1988-017551/\*198803\*

XRAM Acc No: C88-007826 XRPX Acc No: N88-012999

Silver halide photographic sensitive material - contg. silver halide emulsion layer(s), and magenta coupler based on 1H-imidazo-(1,2-A)

imidazole reacting with oxidant of amine developer

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS ); KONICA KK (KONS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 62279337 A 19871204 JP 86123028 A 19860528 198803 B JP 93060577 B 19930902 JP 86123028 A 19860528 199338

Priority Applications (No Type Date): JP 86123028 A 19860528

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 62279337 A 16

JP 93060577 B 16 G03C-007/38 Based on patent JP 62279337

Abstract (Basic): JP 62279337 A

The photographic sensitive material has silver halide emulsion layer(s) on its supporting body. It contains a coupler based on 1H-imidazo(1,2-a)imidazole which reacts with an oxidant of an aromatic prim. amine developer at the third position. Pref. the coupler is of formula (I). (R1 and R2 are H, (cyclo)alkyl, aryl, heterocyclic, hydroxy, cyano, sulphonyl, (acyl)amino, acyl, carbamoyl or halogen. R3 is same as R1 and R2 except that it is not H. X is a gp. sepd. due to the coupling with H or oxidant of a developer). This is a new magenta coupler. It may be jointly used with conventional magenta couplers.

USE/ADVANTAGE - The material uses a coupler which has good developing capability, producing high quality images. It also has good colour reproductivity.

0/0

Title Terms: SILVER; HALIDE; PHOTOGRAPH; SENSITIVE; MATERIAL; CONTAIN; SILVER; HALIDE; EMULSION; LAYER; MAGENTA; COUPLE; BASED; IMIDAZO;

IMIDAZOLE; REACT; OXIDANT; AMINE; DEVELOP

Derwent Class: E24; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

ŋ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62-279337

@Int Cl.4

識別記号

广内整理番号

❸公開 昭和62年(1987)12月4日

G 03 C 7/38

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

の発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

頭 昭61-123028 の特

願 昭61(1986)5月28日 23出

@発 明 者

功策

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

79発明者 Ш 潔

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

小西六写真工業株式会 の出 願 人

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

# 1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

# 2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1つのハロゲン化銀乳剤 層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、 前記ハロゲン化銀写真感光材料が芳香族第一級ア ミン発色現像主薬の酸化体と3位でカップリング 反応する1H-イミグソ〔1,2-4〕イミグゾー ル来カプラーを含有することを特徴とするハログ ン化銀写真感光材料。

# 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なピラゾロアゾール系マゼンタ カアラーに関するものである。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料に於て一股に 用いられるカプラーとしては、開鎖ケトメチレン 化合物からなるイエローカアラー、ピラゾロン化 合物、ピラゾロアゾール化合物からなるマゼンタ カプラー、フェノール化合物、ナフトール化合物 からなるシアンカプラー等が知られている。





従来より、ピラゾロン化合物がマゼンタカブラーとしてよく使用されている。公知のピラゾロンマゼンタカブラーとしては、米国特許第2.600.78
8号、同3.519.429号、公開特許公報昭49-111.631
号、同57-35.858号等に記載されている。しかし、ザセオリー オブ ザ フォトグラフィック プロセス(The theory of the photographic process.)マクミラン社製 4版(1977) 356頁-358頁、ファインケミカル シーエムシー社製 14巻 8号 38頁-41頁、日本写真学会 昭和60年度年次大会(昭和60年5月23日、24日、於 私学会館)講演要旨集108頁-110頁に記載されている如く、ピラゾロン化合物からなるマゼンタカブラーより形成される色素は、好ましくない副吸収がありその改良が望まれている。

先の文献にも記載されている如く、ピラゾロア ゾール化合物からなるマゼンタカブラーより形成 される色素は、副吸収がない。このカブラーが良 好なカブラーであることは先の文献以外にも、米 国特許第3.810.761号、同3.758.309号、同3.725.

かっ光堅牢性の優れたハロゲン化銀カラー写真感 光材料を提供することである。

本発明に用いられるカブラーは、一般式〔〔〕で表される。

- 般式[]]

式中、RiならびにRiは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホニル基、アシルアミノ基、スルコァモイル基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、カルバモイル基、ハロゲン原子を表わし、Riは水素原子以外のRiならびにRiに述べた有機基と同義である。

X は水素原子もしくは発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって難脱しうる甚を表わす。

さらに詳しくはR...R.およびB,で示されるアル

067号、公開特許昭59-171,956号、同60-97,353号等にも記載されている。

しかし、この優れたカプラーも別に重大な欠点を持っておりその改良が望まれている。早急に改善されなければならないその欠点とは、このカプラーから形成される色素が、保存時とりわけ光暖射の下で劣化が著しいことである。

色素の劣化を防止する方法としては、無外線防止剤、酸化防止剤などを併用することが知られている。例えば、公開特許昭59-125.732号、同60-97.353号などに記載されている。しかし、ピラゾロアゾール系マゼンタカブラーにたいしては、これらの添加剤を用いても未だ充分ではなく改良が望まれている。

本発明の目的は、発色性の優れたイミダゾイミダゾール系カプラー及びそれから形成される色素が、改良された光堅牢性を有しているイミダゾイミダゾール系マゼランタカプラーを提供することである。

本発明のもう一つの目的は、色再現性が良く、

キル基は直鎖又は分岐の炭素数し~20のアルキル 甚であり、例えばメチル、エチル、プロピル、i ープロピル、 secーブチル、 nープチル、 lープチ ル、sーオクチル、tーオクチル、ドデシル、オク タデシル等を表す。これらの基は更に置換基(例 えばハロゲン原子、ニトロ、シアノ、アルコキシ、 アリール、オキシ、アミノ、アシルアミノ、カル パモイル、スルホンアミド、スルファモイル、イ ミド、アルキルチオ、アリールチオ、アリール、 アルコキシカルポニル、アシルを有してもよい。 具体的にはクロルメチル、プロムメチル、トリク ロロメチル、Bーニトロエチル、Sーシアノブチ ル、メトキシメチル、エトキシエチル、フェノキ シエチル、ガーメチルアミノエチル、ジメチルア ミノブチル、アセトアミノエチル、ベンゾイルア ミノ、プロピル、エチルカルバモイルエチル、メ タンスルホンアミドエチル、エチルチオエチル. p-メトキシフェニルチオメチル、フェニルメチ ル、pークロルフェニルメチル、ナフチルエチル、 エトキンカルポニルエチル、アセチルエチルギ)

が挙げられる。

R:. R,およびR。で示されるシクロアルキル基としては明えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

またR.、R.およびR.で示されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基を表わし、前記アルキル基の項で示した置換基を有してもよい。

次に前記一般式( 【 】で示されるR...R...R.の具体例を示す。

CH .-C.H. (n)C.E.-(n)C.H. -(n)C. H. . -(t)C.H.-(t)C, H. . -(t)C.H.7--C.,H., -CH.CH.CH.OC..H.. -CH.CB.CONHC..H. C.H. -N(CH.CHC.H.): -NHC..H.

-CONTIC .. H.

- MISO . C. . Ha .

-SO, NHC, oHas

-COC. 1823

-COOC. -R. -

-SO,C, Haz

Xで表わされる発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって離脱しうる基として、具体的には例えばハロゲン原子、アルコキン基、アリールチオ基、アシルオキン基、アリールチオ基、アキルチオ基、「スと、窒素原子と共に世界原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子の中から退ばれた原子と5ないし6員環を形成するに受する原子群を表わす。)、ヘテロ環オキン基を表わす。

以下に具体的な例を挙げる。

ハロゲン原子 :塩素、臭素、フッ素

アルコキシ岳 : エトキシ甚、ベンジルオキシ基、 メトキシエチルカルパモイルメトキシ基、 テ

トラデシルカルバモイルメトキシ基等

アリールオキシ岳 : フェノキシ岳、4 ーメトキ シフャノキシ岳、4 ーニトロフェノキシ岳等 アシルオキシ岳 : アセトキシ岳、ミリストイル

、シルオキン芸 : アセトヤン芸、ミックトコム オキシ基、ベンゾイルオキシ芸等

アリールチオ茲 : フェニルチオ基、2 ープトキ シー 5 ーオクチルフェニルチオ基、2.5 ージ

ヘキシルオキシフェニルチネ基等

アルキルチオ甚 : メチルチオ基、オクチルチオ 基、ヘキサデシルチオ基、ベンジルチオ基、 2 ー(ジエチルアミノ)エチルチオ基、エトキシカ ルポニルメチルチオ基、エトキシエチルチオ基、 フェノキシエチルチオ基等

またヘテロ障オキシ基としては例えば!-フェニル-5-テトラゾリルオキシ基、イソオキサゾリルオキシ基、4ーピリジニルオキシ基などがある。 例示カブラー

5.

6.

8.

15.

16.

17.

18.

19.

22.

23.

合成例

例示カプラー5の合成

2.5.6-トリフェニルイミダゾ(1.2-a)イミダ

せてもよいし、種粒子をつくった後成長させても よい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同 じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合しても考慮しつの pH、pA8をでは、ハロゲンと銀イオンを混合をできる。 ない のでは、カロがは、カロガンは、カロガンは、カロガンは、カロゲンは、カロガンは、カロゲンには、カロゲンには、カログでは、カログでは、カログをは、カログでは、

ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び /又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、 鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩(増塩を含む)、 ロジウム塩(増塩を含む)及び鉄塩(増塩を含む)か ら遠ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを 添加し、粒子内部に及び/又は粒子表面にこれら の金属元素を含有させることができ、また選当な ブール 6.19を 150m 2のクロロホルムに加え水冷下
2.69の 8-クロロコハク酸イミドを少量づつ加えた。
添加後室温で 5 時間反応した後、反応液を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。さらにに水洗した後
無水硫酸ナトリウムで乾燥し、クロロホルムを留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物の例示カブラー 5 4.29
(57%)を得た。構造は「R.NMRおよびマススペクトルにより確認した。

元素分析 C H N C l 計 算 値 74.69 4.36 11.36 9.59 実 測 値 74.83 4.45 11.52 9.37

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

ハロゲン化級乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。旋粒子は一時に成長さ

遠元的雰囲気におくことにより、位子内部及び/ 又は粒子表面に遠元増感核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、 あるいは含有させたままでもよい。

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀拉子は、潜像が主として表面に形成されるような拉子であってもよく、また主として拉子内部に形成されるような拉子でもよい。

ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、(110)面と (111)面の比率は任意のものが使用できる。又、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、 還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴 金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いる ことができる。

ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長

ハロゲン化銀乳剤のパインダー (又は保護コロイド) としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成 類水性高分子物質等の根水性コロイドも用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤 層、その他の観水性コロイド層は、パインダー(又はは、カーので、分子を無機させ酸強度を高います。 硬膜剤を1種又は2種以上用いることに健康することができる。硬膜剤は処理を中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜を加えることも可能である。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び/又は他の 親水性コロイド層には柔軟性を高める目的で可塑 剤を添加できる。

感光材料の写真乳剤層その他の親水性コロイド層には寸度安定性の改良などを目的として、水不

域に光学的に増感できる。 増感色素は単独で用いてもよいが、 2 預以上を組み合わせて用いてもよい。 増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める
強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

地感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサノール色素等が用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素である。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つことを目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、及び/又は化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物 (ラテックス)を含有させることができる。

これら色素形成カプラーは分子中にパラスト基と呼ばれるカプラーを非拡散化する、炭素数 8 以上の基を育することが望ましい。又、これら色素形成カプラーは 1 分子の色素が形成されるために4 分子の銀イオンが還元される必要がある 4 等量

用いられる DIRカブラー及び DIR化合物には、カップリング位に直接抑制剤が結合したものと、抑制剤が 2 価基を介してカップリング位に結合しており、カップリング反応により離脱した基内での分子内求核反応や、分子内電子移動反応等

シアン色素形成カプラーとしては、フェノール またはナフトール系カプラーが一般的に用いられる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない 色素形成カプラー、カラードカプラー、DIRカ プラー、DIR化合物、画像安定剤、色カブリ防 止刺、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等のうち、疎水 性化合物は固体分散法、ラテックス分散法、水中 油油型乳化分散法等、種々の方法を用いて分散す ることができ、これはカプラー等の疎水性化合物 の化学構造等に応じて適宜選択することができる。 水中油酒型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添 加物を分散させる従来公知の方法が適用でき、通 常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に必要に 応じて低沸点、及び又は水溶性有機溶媒を併用し て溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性パインダ 中に界面活性剤を用いて機はん器、ホモジナイ ザー、コロイドミル、フロージットミキサー、超 音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、 目的とする規水性コロイド液中に添加すればよい。 により即制剤が放出されるように結合したもの(タイミング D I R カプラー、及びタイミング D I R 化合物と称する)が含まれる。又、抑制剤も離脱後拡散性を育していないものを、用途により単独で又は併用して用いることができる。芳香族第 I 級アミン現像剤の酸化体とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カプラー(競合カプラーとも言う)を色素形成カプラーと併用して用いることもできる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のア シルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いる ことができる。これらのうち、ベンゾイルアセト アニリド系及びピパロイルアセトアニリド系化合 物は有利である。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、公知の5ーピラゾロン系カプラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カプラー、ピラゾロトリアゾール系カプラー、開鎖アンルアセトニトリル系カプラー、インダゾロン系カプラー等を本発明に係るカプラーと共に用いることができる。

分散後又は分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。

高沸点溶媒としては現像主薬の酸化体と反応しないフェノール誘導体、フタール酸アルキルエステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル等の沸点150℃以上の有機溶性が用いられる。

ルエーテル、フェノキシエタノール等が例として 挙げられる。

色素形成カプラー、 DIRカプラー、 カラードカプラー、 DIR化合物、 画像安定剤、 色カブリ防止剤、 無外線吸収剤、 蛍光増白剤等がカルボン酸、 スルホン酸のごとき酸基を有する場合には、 アルカリ性水溶液として 钡水性コロイド中に導入することもできる。

球水性化合物を低沸点溶媒単独又は高沸点溶媒 と併用した溶媒に溶かし、機械的又は超音波を用いて水中に分散するときの分散助剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤を用いることができる。

感光材料の乳剤層間(同一感色性層間及び/又は異なった感色性層間)で、現像主薬の酸化体又は電子移動剤が移動して色調りが生じたり、鮮焼性が劣化したり、粒状性が目立っのを防止するために色カブリ防止剤を用いることができる。

該色カブリ防止剤は乳剤暦自身に含有させても

上昇、又は現像促進の目的でポリアルギレンオキシド又はそのエーテル、エステル、アミン等の誘導体、チオエーテル化合物、チオモルポリン類、4級アンモニウム化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体等を含んでもよい。

感光材料には、白地の白さを強調するとともに白地部の特色を目立たせない目的で蛍光増白剤を用いることができる。

歴光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤圏中には現像処理中に感光材料から流出するよかのには源白される染料が含有させられてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ペミン染料、アゾ染料等を挙げることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剂層及び/又はその他の類水性コロイド層に感光材料の光沢の低減、加鉱性の改良、感光材料和互のくっつき防止等を

よいし、中間暦を廃接乳剤層間に設けて、該中間 暦に含有させてもよい。

感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像 安定剤を用いることができる。

感光材料の保護層、中間層等の類水性コロイド 層は感光材料が摩擦等で帯電することに起因する 放電によるカブリ及び画像の紫外線による劣化を 防止するために紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

感光材料の保存中のホルマリンによるマゼンタ 色素形成カプラー等の劣化を防止するために、 感 光材料にホルマリンスカベンジャーを用いること ができる。

感光材料の親水性コロイド層に染料や集外線吸収剤等を含有させる場合に、それらはカチオン性ポリマー等の媒染剤によって媒染されてもよい。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び/又はその他の親水性コロイド層に現象促進剤、現象遅延剤等の現像性を変化させる化合物や漂白促進剤を添加できる。

感光材料の乳剤潤は、感度上昇、コントラスト 目的としてマット剤を添加できる。

感光材料には滑り摩擦を低減させるために滑削 を添加できる。

整光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加できる。帯電防止剤は支持体の乳剤を積層してない側の帯電防止層に用いてもよく、乳剤層及び/又は支持体に対して乳剤層が積層されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられてもよい。

盛光材料の写真乳剤層及び/又は他の 観水性コロイド層には、塗布性改良、帯電防止、滑り性改良、乳化分放、接着防止、写真特性(現像促進、硬敗化、増感等)改良等を目的として、程々の界面活性剤を用いることができる。

本発明の感光材料に用いられる支持体には、 αーオレフィンポリマー (例えばポリエチレン、 ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体) 等をラミネートした紙、合成紙等の可換性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、

ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可提性支持体、ガラス、金属、陶器などが含まれる。

感光材料は必要に応じて支持体表面にコロナ放電、無外線照射、火焰処理等を施した後、直接に又は支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性、及び/又はその他の特性を向上するための1層以上の下塗暦を介して塗布されてもよい。

感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる 為に増粘剤を用いてもよい。又、例えば硬膜剤の 如く、反応性が早いために予め塗布液中に添加すると塗布する前にゲル化を起こすようなものについては、スタチックミキサー等を用いて塗布直前 に混合するのが好ましい。

塗布法としては、2種以上の層を同時に塗布することのできるエクストルージョンコーティング 及びカーテンコーティングが特に有用であるが、 目的によってはパケット塗布も用いられる。又、

の処理は最終工程として、水洗処理工程、水洗処理工程及び安定化処理工程のいずれかを行う。)

- · 発色現像処理工程 凍白処理工程 定着処理工程
- 発色現像処理工程 漂白定着処理工程
- ·前硬膜处理工程-発色現像处理工程-停止定者处理工程-水洗処理工程-源白处理工程-定者处理工程-水洗処理工程-後硬膜処理工程
- · 発色現像処理工程 水洗処理工程 浦足発色 現像処理工程 - 停止処理工程 - 凍白処理工程 - 定者処理工程
- ・アクチベーター処理工程ー源白定着処理工程
- ・アクチベーター処理工程-源白処理工程-定
  着処理工程
- ・モノバス処理工程

処理温度は通常、10℃~65℃の 範囲に選ばれるが、85℃をこえる温度としてもよい。\_好ましくは25℃~45℃で処理される。

発色現像液は、一般に発色現像主薬を含むアル

**密布速度は任意に選ぶことができる。** 

カリ性水溶液からなる。発色現像主薬は芳香版第 1 級アミン発色現像主薬であり、アミノフェノール系及びp-フェニレジンアミン系誘導体が含まれる。これらの発色現像主薬は有機酸及び無機酸の塩として用いることができ、例えば塩機酸、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、亜硫酸塩、シュウ酸塩、ベンゼンスルホン酸塩等を用いることができる。

これらの化合物は一般に発色現像液 1 gについて好ましくは 0.1~30gの濃度、更に好ましくは、1~15gの濃度で使用する。

上記アミノフェノール系現像剤としては例えば、 o-アミノフェノール、p-アミノフェノール、5 -アミノ-2 -ヒドロキシートルエン、2 -アミノ-3 -ヒドロキシ-トルエン、2 -ヒドロキシ-3 -アミ ノ-1、4 -ジメチル-ベンゼン等が含まれる。

特に有用な第1級芳香族アミン系発色現像剤はN.N.-ジアルキル-p-フェニレンジアミン系化合物であり、アルキル基及びフェニル基は置換されていても、あるいは置換されていなくでもよい。

その中でも特に有用な化合物例としては N-N'-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、 N.N'-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、 2-アミノ-5-ル-ア-フェニレンジアミン塩酸塩、 2-アミノ-5-ル-エチル-N-B-メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン 硫酸塩、 N-エチル-N-B-ヒドロキシエチルアミノアニリン、 4-アミノ-N-(2-メトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン、4-アミノ-N-(2-メトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン-p-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

また、上記発色現像主楽は単独であるいは2種以上併用して用いてもよい。更に又、上記発色現像主薬はカラー写真材料中に内蔵されてもよい。この場合、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像液のかわりにアルカリ液(アクチベーター液)で処理することも可能であり、アルカリ液処理後、直ちに漂白定着処理される。

発色現像液は、現像液に運常用いられるアルカ

## ーテル等が含有されていてもよい。

漢白処理工程は、前述したように定着処理工程と同時に行なわれてもよく、個別に行なわれてもよい。漢白剤としては有機酸の金属増塩が用いられ、例えばポリカルボン酸、アミノポリカルボン酸又は確酸、クエン酸等の有機酸で、狭、コパルト、銅等の金属イオンを配位したものが用いられ

発色現像液のpHは温常7以上であり、好ましくは約9~13である。

また、本発明に用いられる発色現像液には必要に応じて酸化防止剤としてジエチルヒドロキシアミン、テトロン酸、テトロンイミド、2-アニリノエタノール、ジヒドロキシアセトン、芳香族第2アルコール、ヒドロキサム酸、ベントースまたはヘキソース、ピロガロール・1.3-ジメチルエ

る。上記の有機酸のうちで最も行ましれりかれば、ポリカルボン酸又はアミノポリカルエチン酸又はアミントリカに、カース・カーの具体例とといいない。 ジェチレント・カー では、アース・カーのでは、アーのでは、アーのでは、アース・カーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アース・カーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーのでは、アーので

これらのポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。

これらの混白剤は好ましくは 5 ~ 450g/l、より好ましくは 20~ 250g/lで使用する。

漂白液には前記の如き漂白剤以外に、必要に応 じて保値剤として亜碳酸塩を含有する組成の液を 用いることができる。又、漂白液はエチレンストラ酢酸鉄(皿)錯塩原白剤を含み、臭化アンモニウムの如きハロゲン化物を多量に添加した組成からなる液であってもよい。前記ハロゲン化物としては、臭化アンモニウムの他によりウム、臭化カリウム、沃化カリウム、沃化アンモニウム等も使用することができる。

漂白液には種々の漂白促進剤を添加することが できる。

漂白液の pHは 2.0以上で用いられるが、一般には 4.0~ 9.5で使用され、望ましくは 4.5~ 8.0で使用され、最も好ましくは 5.0~ 7.0である。

定着波は一般に用いられる組成のものを使用することができる。定着剤としては適常の定着処理に用いられるようなハロゲン化級と反応して水溶性の増塩を形成する化合物、例えば、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸テンモニ

ジメチルスルホキシド等の有機溶媒等を適宜含有 せしめることができる。

定着液はpH 3.0以上で用いられるが、一般には4.5~10で使用され、好ましくは5~9.5で使用され、最も好ましくは6~9である。

減白定着液に使用される減白剤として上記漂白 処理工程に記載した有機酸の金属錯塩を挙げることができ、好ましい化合物及び処理液における濃 度も上紀漂白処理工程におけると同じである。

ウムごときチオシアン酸塩、チオ尿素、チオエーテル等がその代表的なものである。これらの定着剤は 5 g/l以上、溶解できる範囲の量で使用するが、一般には70~250g/lで使用する。尚、定着剤はその一部を漂白液中に含有することができるし、逆に漂白剤の一部を定着液中に含有することもできる。

ナトリウム、臭化カリウム、沃化ナトリウム、沃 化カリウム、沃化アンモニウム等も使用すること ができる。

漂白定着液に含有させることができるハロゲン化銀定着剤として上記定着処理工程に記載した定着剤を挙げることができる。 定着剤の濃度及び深白定着液に含有させることができる p H 緩衝剤 その他の 添加剤については上記定着処理工程におけると同じである。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。
( 実施例 ― 1 )

第1 表に示すような本発明のマゼンタカプラー および比較カプラーを各々銀 I モルに対して 0.15 モルずつ取り、カプラー重量の 1 倍量の ジプチル フタレートおよび 3 倍量の酢酸エチルを加え、 60 でに加温して完全に溶解した。この溶液をアルカノールB(アルキルナフタレンスルボネート、デュポン社製)の5%水溶液120alを含む5%ゼラチン水溶液1200alと混合し、超音波分散機にて乳化分散し、乳化物を得た。しかるのち、この分散液を緑感性塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)4 kgに添加し、硬類剤として1.2-ビス(ビニルスルボニル)エタンの2%水溶液(水:メタノール=1:1)120alを加え、ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に塗布乾燥し、試料し~8を作成した。(塗布銀畳5 ag/100ca²)

このようにして得られた試料を常法に従ってウェッジな光を行った後、以下の現像処理を行った結 果を第1表に示す。

[現像処理工程]	温 度	時 間
発 色 現 像	38℃	3分30秒
漂白定着	3 3 ℃	1分30秒
安 定 化 処 理 又 は 水 冼 処 理	25~30℃	3 57
<b>6</b> 7. <u>15</u> .	75~80℃	約1分

	7	ン	ŧ	=	ゥ	٨	2	水	塩								6 0	9		
	ェ	チ	レ	ン	ij	7	į	ン	テ	۲	Ē	ř	鉂				3	8		
	チ	<b></b>	퓵	酸	7	ン	ŧ	=	9	٨	(1	0 %	傛	液	)	ı	0 0	<b>a</b> Q		
	亜	茱	酸	7	ン	ŧ	=	ゥ	٨		(4	0 %	答	液	)	27	. 5	a C		
炭	敌	カ	ij	ゥ	٨	ŧ	t	は	水	ff	酸	で	pН	1.	i ic	珥	整	L	•	水
を	DO	え	て	全	重	ι	Q.	<u>-</u>	<del>\$</del> {	5.										

#### [安定化液]

-3-オン	1.09
エチレングリコール	108
1-ヒドロキシエチリテン·1.1′ -	
ジホスホン酸	2.59
塩化ビスマス	0.29
塩化マグネシウム	0.19
水酸化アンモニウム(28%水溶液)	2.09
ニトリロトリ酢酸ナトリウム	1.09

5-クロロ-2-メチル-1-イソチアゾリン

水を加えて全量を10とし、水酸化アンモニウム または碳酸でpH 7.0に調整する。 各処理工程において、使用した処理液組成は下記の如くである。

## [発色現像液]

ベンジルアルコール	1 5 m Q
エチレングリコール	15 m Q
亜 硫 酸 カ リ ウ ム	2.09
臭化カリウム	0.79
塩化ナトリウム	0.29
炭酸 カリ ウム	30.09
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.09
ポリリン酸(TPPS)	2.59
3 - メ チ ル - 4 - ア ミ ノ - H - エ チ ル - H -	
(β-メタンスルホンアミドエチル)・	
アニリン硫酸塩	5.59
蛍光 増白 剤 (4.4′-ジアミノスチル	
ベンジスルホン酸誘導体)	1 . 0 9
水酸化カリウム	2.09
水を加えて全量を l 2とし、pH 10.20	に調整する

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄

第1表

[原白定错液]

	式 V o .	料	使 用カプラー		比感度 1)	<b>最大</b>	耐光性 2)
1	比	校	例示カプラ	<del>)</del> – 1	100	1.97	2 6
2	比	忟	*	2	8 \$	1.53	30
3	本発	明	"	2	108	2.26	4 6
4	~	•••••	~	6	116	2.30	4 3
5	″		~	10	103	2.12	5 5
6	<i>*************************************</i>		~	13	109	2.23	5 2
7	~		~	1 6	118	2.31	3 9
8		•••••	~	2 1	115	2.27	41

- 比感度はカブリみ度 + 0.1の過度を与える露光素の逆数で比較カブラー1を用いた試料・1を100とした。
- 2) 発色現像後の試料をキセノンフェードメーターに5日間照射し、初濃度D=1.0のところの処理後の色素残留%を示した。

即ち、

キセノンフェードメーター 耐光性 = <u>5日間照射後の選度</u> × 100 1.0



# 比较カブラー!

#### 比较カプラー 2

第1表の結果から明らかなように、本発明のカブラーは発色性ならびにマゼンタ色画像の 褪色が少なく耐光性の優れたカブラーであることがわかる。

#### (実施例一2)

第2 表に示すように本発明のマゼンタカプラーおよび比較カプラーを各々銀 [ モルに対して 0.1 モルずつ取り、カプラー重量の 1 倍量のトリクレジルホスフェートおよび 3 倍量の酢酸エチルを加え、60℃に加温して完全に溶解した。この溶液を

各工程に用いた処理被組成は下記のものである。

## [カラー現像被組成]

=	۲	ij	0	Ξ	đ۴	酸	ナ	۲	ij	ゥ	4				i.09	
亜	死	鮻	ታ	۲	ŋ	ゥ	7								4.09	
· 炭	啟	ታ	۲	ŋ	ゥ	٨									30.09	
臭	化	カ	IJ	ø	٨										1.59	
۲	۲	ø	+	シ	ル	7	Ę	ン	號	酸	塩				2.59	
4 -	( N	ر -	<u>.</u> 9	ار ۴	ر - را	<b>8</b> -	(3	- 1	=	۲	<b>.</b>	キシ	ノエチ	: N		

アミノ)-2-メチル-アニリン蔵酸塩 4.59

水を加えて ・ 10

pH 10.02

## [漂白液粗成]

臭化アンモニウム	160.09
アンモニア水 (28%)	25.0m2
エチレンジアミン -四酢酸	

ナトリウム鉄塩 1309

水 作 設 i 4 a 2水 を 加 え て 1 2

#### [定着波組成]

テトラポリリン酸ナトリウム 2.09

アルカノールB(アルキルナフタレンスルホネート、デュポン社製)の5%水溶液120mlを含む5%ゼラチン水溶液1200mlと混合し、超音波分散機にて乳化分散し、乳化物を得た。しかるのち、この分散液を緑感性疾臭化銀(沃化銀6モル%含育)4 Kgに添加し、硬膜剤として1.2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%水溶液(水:メタノール=1:1)120mlを加え、下引きされた透明なポリエステルベース上に塗布乾燥し、試料9~16を作成した。(塗布銀量20mg/100cm²)

このようにして得られた試料を常法に従ってウェッジ電光を行った後、以下の現像処理を行った。 ・結果を第2表に示す。

#### [現像処理工程]

1.	カラー現	僚	38℃	3分15秒
2.	凉	白	38℃	6分30秒
3.	水	洗	38℃	3分15秒
4.	定	着	38℃	6分30秒
5.	水	冼	38℃	3分15秒
8.	安	定	38℃	3分15秒

亜硫酸ナトリウム 4.09
 チオ硫酸アンモニウム(70%) 160ml
 重亜硫酸ナトリウム 5.09
 水を加えて 1 0

## [安定波組成]

X E R M IV I	
ホルマリン	10.0m@
水を加えて	1 <i>Q</i>

#### 第 2 表

試料 No.	使用カプラ	-	比感度	最大濃度
9比 校	例示カプラ	– ı	100	2.27
10比 校	"	2	9 1	1.86
11本発明	*	4	109	2.38
12 "	"	5	112	2.37
13 "	"	7	116	2.44
14 "		8	108	2.41
15 "	"	15	111	2.36
16 "	"	2 2	110	2.40

第 2 麦より明らかなように、本発明のカプラー は発色性の優れたカプラーであることがわかる。

出願人 小西六写真工業株式会社

# 手続補正書(方式)

昭和61年 8月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示



昭和61年特許願第123028号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

3. 補正をする者・

事件との関係 特許出頭人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西六写真工菜株式会社

代表取締役 井 丰 恵 生 &

速 絡 先

₹191

東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工菜株式会社(電話0425-83-1521)

特許部

特許庁 61. 8. 30 出朝第二課

4. 補正命令の日付

昭和61年 7月29日(発送日)

手統和正哲

昭和61年12月27日

特許庁及官 数

1. 事件の表示

昭和61年特許顯第123028号

2. 范明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

3. 稲正をする者

単件との関係 特許出顧人

住所 東京都斯爾区西斯南1丁目26番2号

名称 (127) 小西六写真工菜株式会社

代表取締役 非 事 恵 生

丞 特 先

〒191

東京部日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

符 許 部

4. 額正命令の日付

自 范



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の間、

6. 補正の内容

明細書第2頁以降の浄書(内容に変更なし)別紙の通り。

5. 被正の対象

▽ 明細書の「発明の詳細な説明」の額。

6. 補正の内容

発明の詳細な説明の概を次の如く補正する。

(1)

Ħ	行	補 正 前	補正後
13	5	アキルチオ務	アルキルチオ基
#	16	シフャノキシ茶	シフェノキシ基
"	19	2ープトキ	2ープトキ
24	10	ステリル色紫	スチリル色素
38	5	塩機酸	堪改塩
#	18	N゚ージアルキル	Nージアルキル
39	1	N,N'-9	N , N - 7
"	3	N,N'-21+	N,N-ジメチ
~	9	-N,N'-ジェチル	-N,N-ジエチル

(2)第18頁化合物 15、15、17の構造を次の如く額 正する。